

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-183295
(43)Date of publication of application : 14.07.1998

(51)Int.Cl. C22C 38/00
C21C 7/06
C22C 38/14
C22C 38/58

(21)Application number : 08-353939 (71)Applicant : NIPPON STEEL CORP
(22)Date of filing : 19.12.1996 (72)Inventor : MINAGAWA MASANORI
ISHIKAWA TADASHI
ITO AKIRA

(54) STEEL MATERIAL EXCELLENT IN TOUGHNESS AT HEAT-AFFECTED ZONE IN LARGE HEAT INPUT WELD, AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a steel material improved in toughness in HAZ to a greater extent by specifying the composition of a steel and incorporating a compound oxide which contains Ca, Ti, and Al and in which grain size and the number of grains are respectively specified.

SOLUTION: A molten steel, having a composition consisting of, by weight, 0.03–0.18% C, ≤0.50% Si, 0.40–2.0% Mn, ≤0.02% P, 0.0010–0.010 S, 0.005–0.020% Al, 0.005–0.020% Ti, 0.0005–0.0030% Ca, 0.0020–0.0060% N, and the balance Fe, is cast and then rolled, by which a steel containing a compound oxide which contains Ca and Ti and/or Al and in which grain size and the number of grains are regulated, respectively, to 0.01–1.0 μ m and (5 \times 103 to 1 \times 105) pieces/mm² is obtained. After Ti of 0.005–0.20%, by weight, of final content is added to the molten steel in which Si concentration and dissolved oxygen concentration are regulated, respectively, to 0.05–0.20% and 20–80ppm, Al of 0.005–0.020% final content is added and further Ca of 0.0005–0.0030% final content is added, and then, Si in an amount compensating the shortage base on the final composition and other alloys are added, by which the steel material can be produced.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-183295

(43)公開日 平成10年(1998)7月14日

(51)Int.Cl.⁶
C 22 C 38/00
C 21 C 7/06
C 22 C 38/14
38/58

識別記号
301

F I
C 22 C 38/00
C 21 C 7/06
C 22 C 38/14
38/58

301B

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全10頁)

(21)出願番号 特願平8-353939

(22)出願日 平成8年(1996)12月19日

(71)出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72)発明者 皆川 昌紀

大分市大字西ノ洲1番地 新日本製鐵株式会社大分製鐵所内

(72)発明者 石川 忠

大分市大字西ノ洲1番地 新日本製鐵株式会社大分製鐵所内

(72)発明者 伊藤 昭

大分市大字西ノ洲1番地 新日本製鐵株式会社大分製鐵所内

(74)代理人 弁理士 田中 久喬

(54)【発明の名称】 大入熱溶接の熱影響部韌性の優れた鋼材およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 溶接熱影響部の韌性の優れた溶接工場用材及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 脱酸工程で溶鋼の溶存酸素量をS iとの平衡反応で調整し、さらにその後T i、A l、C aの順序で脱酸することで、粒径が0.01 μm～1.0 μmであるT i-A l-C a酸化物を、粒子が5×10³～1×10⁵個/mm²均一微細化させた、母材および溶接部の韌性に優れた溶接構造用鋼材およびその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%で、
 C: 0.03~0.18%
 Si: ≤0.50%
 Mn: 0.40~2.0%
 P: ≤0.02%
 S: 0.0010~0.010%
 Al: 0.005~0.020%
 Ti: 0.005~0.020%
 Ca: 0.0005~0.0030%
 N: 0.0020~0.0060%

を含有し、残部はFeおよび不可避不純物からなり、かつ粒子径が0.01~1.0μm、粒子数が 5×10^3 ~ 1×10^5 個/mm²、Caを含み、さらにTiとAlのいづれか1種以上を含む複合酸化物を含有することを特徴とする溶接熱影響部韌性の優れた溶接構造用鋼材。

【請求項2】 重量%で、

C: 0.03~0.18%
 Si: ≤0.50%
 Mn: 0.40~2.0%
 P: ≤0.02%
 S: 0.0010~0.010%
 Al: 0.005~0.020%
 Ti: 0.005~0.020%
 Ca: 0.0005~0.0030%
 N: 0.0020~0.0060%

を基本成分とし、さらに

Cu: ≤1.0%
 Ni: ≤1.5%
 Nb: ≤0.030%
 V: ≤0.1%
 Cr: ≤0.6%
 Mo: ≤0.6%
 B: 0.0002~0.0020%

の1種または2種以上を含有し、残部はFeおよび不可避不純物からなり、かつ粒子径が0.01~1.0μm、粒子数が 5×10^3 ~ 1×10^5 個/mm²、Caを含み、さらにTiとAlのいづれか1種以上を含む複合酸化物を含有することを特徴とする溶接熱影響部韌性の優れた溶接構造用鋼材。

【請求項3】 Si濃度が0.05~0.20%、溶存酸素濃度が20~80ppmになるように調整した溶鋼中に、最終含有量が0.005~0.020%となるTiを添加して脱酸した後、最終含有量が0.005~0.020%となるAlを添加し、さらに最終含有量が0.0005~0.0030%となるCaを添加し、その後最終成分に対して不足する分のSi、および他合金を添加し、成分組成が重量%で、

C: 0.03~0.18%

Si: ≤0.50%

Mn: 0.40~2.0%

P: ≤0.02%

S: 0.0010~0.010%

Al: 0.005~0.020%

Ti: 0.005~0.020%

Ca: 0.0005~0.0030%

N: 0.0020~0.0060%

を含有し、残部がFeおよび不可避不純物からなる溶鋼を铸造後圧延することを特徴とする溶接熱影響部韌性の優れた溶接構造用鋼材の製造方法。

【請求項4】 Si濃度が0.05~0.20%、溶存酸素濃度が20~80ppmになるように調整した溶鋼中に、最終含有量が0.005~0.020%となるTiを添加して脱酸した後、最終含有量が0.005~0.020%となるAlを添加し、さらに最終含有量が0.0005~0.0030%となるCaを添加し、その後最終成分に対して不足する分のSi、および他合金を添加し、成分組成が重量%で、

C: 0.03~0.18%

Si: ≤0.50%

Mn: 0.40~2.0%

P: ≤0.02%

S: 0.0010~0.010%

Al: 0.005~0.020%

Ti: 0.005~0.020%

Ca: 0.0005~0.0030%

N: 0.0020~0.0060%

を基本成分とし、さらに

Cu: ≤1.0%

Ni: ≤1.5%

Nb: ≤0.030%

V: ≤0.1%

Cr: ≤0.6%

Mo: ≤0.6%

B: 0.0002~0.0020%

の1種または2種以上を含有し、残部がFeおよび不可避不純物からなる溶鋼を铸造後圧延することを特徴とする溶接熱影響部韌性の優れた溶接構造用鋼材の製造方法。

40 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、船舶、海洋構造物、中高層ビルなどに使用される溶接熱影響部（以下HAZと称す）の韌性に優れた溶接構造用鋼材およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、船舶、海洋構造物、中高層ビルなどで用いられる大型構造物に使用される溶接用鋼材の材質特性に対する要望は厳しさを増しており、鋼材自身の

50 韌性と同様に、HAZの韌性への要求も厳しさを増して

いる。

【0003】さらにそのような構造物を建造する際、溶接の効率化を促進するため、フラックスー銅バッキング溶接法、エレクトロガスアーク溶接法などに代表されるような大入熱溶接法の適用が希望されている。

【0004】従来、韌性の要求は小中入熱溶接を適用した部分に限られていたため、韌性を向上させる方法は、例えば、特公平4-14179号公報や特開平4-116135号公報に開示されるように成分を規制することによって韌性を支配している島状マルテンサイトの生成状態を制御するだけで充分であった。ところが、近年では大入熱溶接の適用が進められており、その場合島状マルテンサイトを制御するだけでは不十分である。

【0005】これを受け、大入熱溶接時の鋼材のHAZ韌性に注目した提案は従来から数多くある。

【0006】例えば、特公昭5.5-26164号公報等に開示されるように、微細なTi窒化物を鋼中に確保することによって、HAZのオーステナイト粒を小さくし、韌性を向上させる方法がある。また、特開平3-264614号公報ではTi窒化物とMnSとの複合析出物をフェライトの変態核として活用し、HAZの韌性を向上させる方法が提案されている。

【0007】しかしながら、Ti窒化物は、HAZのうち最高到達温度が1400°Cを超える溶接金属との境界（溶接ボンド部と称する）近傍ではほとんど固溶してしまうので韌性劣化抑制効果が低下してしまうという問題があり、近年の厳しい鋼材特性への要求を達成することが困難である。

【0008】この溶接ボンド部近傍の韌性を改善する方法として、Ti酸化物を含有した鋼が厚板、形鋼などの様々な分野で使用されている。例えば厚板分野では特開昭6.1-79745号公報や特開昭6.2-103344号公報に例示されているように、Ti酸化物を含有した鋼が大入熱溶接部韌性向上に非常に有効であり、高張力鋼への適用が有望である。この原理は、Ti酸化物およびTi窒化物、MnS等の析出物を核として微細フェライトが生成し、その結果韌性に有害な粗大フェライトの生成が抑制され、韌性の劣化が防止できるというものである。しかしながら、このようなTi酸化物は鋼中へ分散される個数をあまり多くすることができない。その原因はTi酸化物の粗大化や凝集体であり、Ti酸化物の個数を増加させようとすれば5μm以上の粗大なTi酸化物、いわゆる介在物が増加してしまう。この5μm以上の介在物は構造物の破壊の起点となって有害であり、韌性の低下を引き起こす。したがって、さらなるHAZ韌性の向上を達成するためには、粗大化や凝集体が起こりにくく、Ti酸化物よりも微細に分散する酸化物を活用する必要がある。

【0009】また、このようなTi酸化物の鋼中への分散方法としては、Al等の強脱酸元素を実質的に含まな

い溶鋼中へのTi添加によるものが多い。しかしながら、単に溶鋼中にTiを添加するだけでは鋼中のTi酸化物の個数、分散度を制御することは困難であり、さらには、TiN、MnS等の析出物の個数、分散度を制御することも困難である。その結果、Ti脱酸のみによってTi酸化物を分散させた鋼においては、例えば、Ti酸化物の個数が充分でなかったり、厚板の板厚方向の韌性変動を生じる等の問題点が認められる。

【0010】さらに、上記特開昭6.1-79745号公報などの方法では、Ti酸化物を生成しやすくするために、Al量の上限を、0.007%という非常に少ない量で制限している。鋼材中のAl量が少ない場合、AlN析出物量の不足などの原因により、母材の韌性が低下する場合がある。また、通常使用されている溶接材料を用いてAl量の少ない鋼板を溶接した場合、溶接金属の韌性が低下する場合がある。

【0011】特開平4-9448号公報に例示されているように、Ti添加後タンディッシュや鋳型内にAlを添加する方法も考案されている。しかしながら、この方法はAlNを効果的に生成させるための方法であり、Ti酸化物さらにはTiN、MnS等の析出物を鋼中に分散させるための方法ではない。またAlをタンディッシュで添加するなど、TiとAlとの添加間隔が長く、Al添加後直ちに鋳造することが特徴であり、これはTi酸化物がAlで還元されることを極力抑えるためである。したがって、酸化物生成におよぼすAlの効果は得られない。

【0012】また、特開平3-53044号公報においても、Ti添加後にAlを添加する方法が考案されているが、この方法はTi添加前のSi量を0.05%以下にすることを規定している。このようにSi量が少ないと、溶存酸素濃度の調整が不安定で、溶存酸素濃度が高くなりすぎ、その結果酸化物の粗大化が生じ、先にも述べたように、破壊の発生起点となる大型介在物が生成しやすくなるといった問題点がある。

【0013】このような課題に対して、発明者らの一部は、特開平6-293937号公報においてTi添加直後のAlを添加することで、生成するTi-Al複合酸化物を活用する技術を考案している。この技術により、大入熱溶接HAZ韌性を大幅に向上させることが可能であるが、直近、造船業界、建設業界においては、200kJ/cm以上のさらなる溶接入熱の増加が進められており、より一層のHAZ韌性を有する鋼材が必要とされている。この際、とくに溶接融合部近傍の韌性向上が必要となる。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】特開昭6.2-103344号公報など上記の従来手法より一層のHAZ特性を向上させるために、Ti酸化物のごとく粗大化せず、したがって破壊の起点にならず、さらにはTi窒化

物、MnS等の析出物の核サイトとなってオーステナイト粒細粒化や微細フェライト生成によって優れたHAZ韌性を実現可能な酸化物を安定して分散させ、特に溶接融合部の韌性を一層向上させることを課題とした。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は、前述の課題を解決するために、重量%で、

C : 0.03~0.18%

Si : ≤0.50%

Mn : 0.40~2.0%

P : ≤0.02%

S : 0.0010~0.010%

Al : 0.005~0.020%

Ti : 0.005~0.020%

Ca : 0.0005~0.0030%

N : 0.0020~0.0060%

を含有し、残部はFeおよび不可避不純物からなり、かつ粒子径が0.01~1.0μm、粒子数が5×10³~1×10⁵個/mm²、Caを含み、さらにTiとAlのいづれか1種以上を含む複合酸化物を含有することを特徴とする溶接熱影響部韌性の優れた溶接構造用鋼材を第1の手段とし、重量%で、

C : 0.03~0.18%

Si : ≤0.50%

Mn : 0.40~2.0%

P : ≤0.02%

S : 0.0010~0.010%

Al : 0.005~0.020%

Ti : 0.005~0.020%

Ca : 0.0005~0.0030%

N : 0.0020~0.0060%

を基本成分とし、さらに

Cu : ≤1.0%

Ni : ≤1.5%

Nb : ≤0.030%

V : ≤0.1%

Cr : ≤0.6%

Mo : ≤0.6%

B : 0.0002~0.0020%

の1種または2種以上を含有し、残部はFeおよび不可避不純物からなり、かつ粒子径が0.01~1.0μm、粒子数が5×10³~1×10⁵個/mm²、Caを含み、さらにTiとAlのいづれか1種以上を含む複合酸化物を含有することを特徴とする溶接熱影響部韌性の優れた溶接構造用鋼材を第2の手段とし、さらには、上記第1、第2の手段の鋼材を製造するにあたり、Si濃度が0.05~0.20%で、溶存酸素濃度が20~80ppmになるように調整した溶鋼中に、最終含有量が0.005~0.020%となるTiを添加して脱酸した後、最終含有量が0.005~0.020%となるA

1を添加し、さらに最終含有量が0.0005~0.030%となるCaを添加し、その後最終成分に対して不足する分のSi、および他合金を添加し、成分組成が重量%で、

C : 0.03~0.18%

Si : ≤0.50%

Mn : 0.40~2.0%

P : ≤0.02%

S : 0.0010~0.010%

10 Al : 0.005~0.020%

Ti : 0.005~0.020%

Ca : 0.0005~0.0030%

N : 0.0020~0.0060%

を含有し、残部がFeおよび不可避不純物からなる溶鋼を鋳造後圧延することを特徴とする溶接熱影響部韌性の優れた溶接構造用鋼材の製造方法を第3の手段とし、Si濃度が0.05~0.20%で、溶存酸素濃度が20~80ppmになるように調整した溶鋼中に、最終含有量が0.005~0.020%となるTiを添加して脱酸した後、最終含有量が0.005~0.020%となるAlを添加し、さらに最終含有量が0.0005~0.0030%となるCaを添加し、その後最終成分に対して不足する分のSi、および他合金を添加し、成分組成が重量%で、

C : 0.03~0.18%

Si : ≤0.50%

Mn : 0.40~2.0%

P : ≤0.02%

S : 0.0010~0.010%

20 Al : 0.005~0.020%

Ti : 0.005~0.020%

Ca : 0.0005~0.0030%

N : 0.0020~0.0060%

を基本成分とし、さらに

Cu : ≤1.0%

Ni : ≤1.5%

Nb : ≤0.030%

V : ≤0.1%

Cr : ≤0.6%

40 Mo : ≤0.6%

B : 0.0002~0.0020%

の1種または2種以上を含有し、残部がFeおよび不可避不純物からなる溶鋼を鋳造後圧延することを特徴とする溶接熱影響部韌性の優れた溶接構造用鋼材の製造方法を第4の手段とする。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明者らはHAZ韌性を向上させる金属組織要因として、

50 (1) 1400°C未満に加熱される領域のオーステナ

ト細粒化。

(2) 溶接ボンド部近傍で1400°C以上に加熱される領域の粒内フェライト生成を同時に、酸化物を利用して達成することを検討した。

【0017】上記(1)項について、オーステナイトを細粒化するためには高温でのオーステナイト粒成長を抑制することが必要である。その手段として、析出物によりオーステナイトの粒界をピンニングし、粒界の移動を止める方法が考えられる。そのような作用をする析出物の一つとしては、一般にTi窒化物が有効であると考えられる。また、析出物個数が多いほどオーステナイト結晶粒径が小さくなることはよく知られている事実である。したがって、オーステナイトを細粒化するためには、Ti窒化物を多数析出させることができると考えられる。そのような観点で、本発明者らが鋼中に析出しているTi窒化物を詳細に観察したところ、酸化物を核生成サイトとして析出しているTi窒化物が頻度高く存在することを見いだした。そのような酸化物として、Caを含み、さらにTiとAlとのいずれか1種以上を含む酸化物(以後Ti-Al-Ca酸化物)があり、その粒子径は0.01~0.1μmであるを見いだした。

【0018】すなわち、粒子径0.01~0.1μmのTi-Al-Ca酸化物が鋼中に存在することで、それら酸化物が存在しない場合に比較してTi窒化物が析出するサイトが増加し、Ti窒化物の析出個数が増加する。その結果として、多数Ti窒化物によってピンニングされたオーステナイト粒の細粒化が可能となる。

【0019】上記(2)項について、本発明者らは、オーステナイト粒内で生成する粒内フェライトの組織を観察し、粒内フェライト中に含まれる粒子を調査した。その結果、粒内フェライトの生成核として、0.1~1.0μmの大きさをもつTi-Al-Ca酸化物と、その上に析出したTi窒化物+MnSとの複合体が有効に作用することを見いだした。酸化物は高温に加熱したときにおいても安定であり、1400°C以上でも変化することなく安定して鋼中に存在する。また、Ti窒化物+MnSはその後の冷却過程で、Ti-Al-Ca酸化物を核生成サイトとして析出するため、溶接ボンド部近傍での粒内フェライト生成が可能となる。

【0020】このように粒内フェライト生成を促進する効果を有する酸化物の一つにはTi-Al複合酸化物があるが、Ti-Al-Ca酸化物はTi-Al酸化物よりもフェライト生成能力が高く、同数の酸化物が存在したとき、粒内フェライト生成数はTi-Al-Ca酸化物が存在する方が多くなることを見いだした。

【0021】以上の知見から、1400°C未満に加熱される領域のオーステナイト粒を細粒化し、さらに溶接ボンド部近傍で1400°C以上に加熱される領域の粒内フェライトを生成させるためには、粒子径が0.01~1.0μmのTi-Al-Ca複合酸化物が鋼中に存在

することが必要である。本発明者らの知見によれば、該粒子径が0.01μm未満ではTi窒化物析出核としての効果は弱く、また1.0μmを超えると、その酸化物が破壊の起点となる可能性が高くなり、HAZ韌性の低下を招く可能性が生じる。

【0022】つぎにTi-Al-Ca酸化物の個数について記す。酸化物個数が少なすぎると溶接時に充分なTi窒化物および粒内フェライトの生成核が得られないで、5×10³個/mm²以上の酸化物を存在させることが必要である。酸化物個数が多くなるにしたがってTi窒化物および粒内フェライトの個数は増加しHAZ韌性は向上するが、1×10⁵個/mm²を超える過剰な酸化物が存在するとHAZ部および母材の韌性低下を招くことになるので、酸化物個数の上限は1×10⁵個/mm²でなければならない。

【0023】該酸化物の大きさおよび個数の測定は以下の要領で行なう。母材となる鋼板から抽出レプリカを作製し、それを電子顕微鏡にて10000倍で20視野以上、観察面積にして1000μm²以上を観察することで該酸化物の大きさおよび個数を測定する。このとき鋼板の表層部から中心部までどの部位から採取した抽出レプリカでもよい。

【0024】以下、本発明の製造方法について詳細に説明する。まず、本発明者らはTi-Al-Ca酸化物およびTiN、MnS等の析出物を効果的に多数均一微細分散するため、種々の脱酸元素を用いて、種々の順序による脱酸実験を試みた。その結果、脱酸処理を行なう前の、Tiよりも脱酸力の弱い元素であるSiの量を調整して、Si量と平衡する溶存酸素濃度を20~80ppmに調整した溶鋼中に、最終含有量が0.005~0.020%となるTiを添加して脱酸した後、直ちに最終含有量が0.005~0.020%となるAlを添加し、さらにその後、最終含有量が0.0005~0.0030%となるCaを添加する方法が最も多数Ti-Al-Ca酸化物およびTiN、MnS等の析出物が均一微細分散し、得られた鋼材を大入熱溶接したとき、HAZ部の韌性が非常に優れた溶接構造用鋼となる結果を得た。Ti脱酸直後にAlを添加した場合に比べて、さらにCaを添加することで酸化物の個数増加効果が増す。

【0025】すなわち本発明者らは、次の(3)、(4)、(5)に述べる知見を見いだした。

【0026】(3) 溶存酸素量は酸化物の生成挙動に大きく影響する。酸化物を多数生成させるためには適正な溶存酸素濃度が存在し、その値は20~80ppmである。この溶存酸素濃度を調整するためには、Tiよりも脱酸力の弱いSiの量を調整する。

【0027】(4) Ti脱酸後に適量のAlを添加するとTi酸化物個数が増加し、さらにCaを添加することで酸化物中にCaが取り込まれ、Ti-Al-Ca酸化物

物となる。

【0028】(5) Ti 脱酸後、Al 添加し、その後さらにCaを添加することで、鋼中に存在する酸化物個数が、Ti 脱酸後、Al 添加のみの場合より増加する。

【0029】以下に上記3項目について詳細に検討した結果を述べる。

【0030】上記(3)項について、Ti 投入前の溶存酸素濃度について調査した結果、溶存酸素濃度が20 ppmよりも少なくなるとHAZ韌性を確保するために必要な量のTi系酸化物が形成されず、一方、溶存酸素濃度が80 ppmを越えると、生成した酸化物が粗大化し、HAZ韌性の低下を招く。

【0031】また、この時の溶存酸素濃度は、Siとの平衡反応で調整する必要がある。溶存酸素濃度の調整は、この他に吹酸等の方法があるが、例えば吹酸によって溶存酸素濃度を調整しても、その直後に溶存酸素濃度は平衡値に変化してしまい、Ti 投入時の溶存酸素濃度を正確に調整できないことが明らかとなった。したがって、Ti 投入時の正確な溶存酸素濃度調整は、溶鋼中で安定して実現できる平衡反応を利用しなければならない。このときSi濃度は0.05%より高くなくてはならない。Si濃度が0.05%以下になると、Siと平衡する溶存酸素濃度は80 ppmを越えるため、上記した酸化物の粗大化を招くからである。

【0032】上記(4)、(5)項について、Ti 脱酸後に投入するAlおよびCaの効果について検討した結果、Al投入によってTi酸化物が一部還元され、かつ微細化していることが明らかとなった。また、Ti-Al酸化物個数が増加したのは、Al添加によって溶存酸素濃度が低下したためにTi-Al酸化物の成長が抑制され微細化し、浮上しにくくなつたためだと考えられる。さらに最適なAlの範囲を明確にするために実験を行った結果、Alが0.005%よりも少ないとTi酸化物の還元および溶存酸素量の低下が充分でなく、Ti酸化物が粗大化、浮上してしまう。また、0.020%を超えるとTi酸化物を完全に還元してしまい、Ti酸化物個数が減少してしまうことが明らかとなった。

【0033】つぎに、Ti、Alより強い脱酸力を有するCaをさらに添加することにより、すでに生成していた酸化物は一部還元され、Ti-Al-Ca酸化物となる。また、溶存酸素濃度はさらに低下し、Ti-Al-Ca酸化物の成長はより一層抑制され、酸化物は微細なまま分散することが可能となる。このとき、Caの過剰な添加はCaSの生成を促進し、後のMnS析出を阻害するため適切ではない。

【0034】さらには、Ti 脱酸後の溶鋼サンプルを適宜採取し、酸化物の生成挙動を調査した結果、図1に示す如く、Ti 脱酸後時間の経過とともに生成したTi酸化物は成長・凝集して粗大化し、浮上してしまうことが明らかとなった。したがって、Ti 投入後、Ti が溶鋼

中に均一に混合してすぐにAlを投入することが酸化物を多く得るためには有効である。したがって、Alは、Ti 添加を実施するRHなどの二次精錬設備における脱酸工程で投入添加しなければならない。ただし、Ti 脱酸を二次精錬設備で行なわない場合、例えば転炉出鋼時などにTi 脱酸を行なう場合には、Al添加もその直後に実施する。また、Ti 脱酸後すぐにAlを投入しなくても5分以内であればTi酸化物の減少量はさほど多くないため、5分以内であることが望ましい。なお、請求の範囲および発明の詳細な説明の中のTiを添加して脱酸した後あるいはTi脱酸後とは、投入したTiが溶鋼中に均一に混合した後のことと意味する。Ca添加についてもAl添加と同様であり、Al添加後短い時間の間に投入することが望ましい。

【0035】Ti-Al-Ca酸化物は、溶鋼を脱酸する際に生成する。これを一次酸化物と称する。さらには铸造、凝固中に溶鋼温度の低下とともにTi-Al-Ca酸化物は生成する。これを二次酸化物と称する。本発明では、一次酸化物と二次酸化物とのどちらを用いても構わない。

【0036】以上より、酸化物の組成、個数および大きさを所定の条件に制御するためには製鋼工程における脱酸方法が重要となる。適当な脱酸方法としては、転炉出鋼後、脱酸処理を行なう前のSi量を0.05%より多くした上で、溶存酸素濃度が20~80 ppmになるように調整した溶鋼中に、RHなどの二次精錬工程で、最終含有量が所定の成分値になるようTiを添加して脱酸した後、同じくRHなどの二次工程で最終含有量が所定の成分値となるAlを添加し、さらにCaを添加した後、最終成分に対して不足する分のSiその他の元素を添加し、最終成分調整をする。

【0037】また鋼材を製造するプロセスとして、通常圧延まま、制御圧延、さらにこれと制御冷却と焼もどしの組合せ、および焼入れ・焼もどしの組合せなどであっても酸化物の効果は影響を受けない。

【0038】つぎに本発明の基本成分範囲の限定理由について述べる。

【0039】Cは鋼の強度を向上させる有効な成分として下限を0.03%とし、また0.18%を越える過剰の添加は、鋼材の溶接性やHAZ韌性などを著しく低下させるので、上限を0.18%とした。

【0040】Siは母材の強度確保、予備脱酸などに必要な成分であるが、HAZの硬化により韌性が低下するのを防止するため上限を0.5%とした。

【0041】Mnは母材の強度、韌性の確保、および粒内フェライトの変態核を生成させる成分として0.4%以上の添加が必要であるが、溶接部の韌性、割れ性などの許容できる範囲で上限を2.0%とした。

【0042】Pは含有量が少ないほど望ましいが、これを工業的に低減させるためには多大なコストがかかるこ

とから、0.020%を上限とした。

【0043】SはMnSを生成する元素として0.001%が必要であるが、溶接部の韌性、割れ性などの許容できる範囲で上限を0.005%とした。

【0044】Alは酸化物個数を増加させること、および溶接金属の韌性低下を抑制するため、下限値を0.005%とした。また、Alが多量に存在すると、酸化物がすべてアルミナとなり、Ti-Al-Ca酸化物が生成しなくなるため、上限を0.020%とした。

【0045】TiはTi-Al-Ca酸化物、Ti窒化物を形成させるために0.005%以上添加する。しかし、固溶Ti量が増加するとHAZ韌性が低下するため、0.020%を上限とした。

【0046】CaはTi-Al-Ca酸化物を生成させるために0.0005%以上の添加が必要である。しかしながら、過剰の添加はMnSの析出を阻害し、その結果粒内フェライト組織を減少させるため、0.0030%を上限とした。

【0047】NはTi窒化物の析出には極めて重要な元素であり、0.002%未満ではTi窒化物の析出量が不足し、フェライト組織の充分な生成量が得られない。また、固溶Nの増大はHAZ韌性の低下を招くことから0.006を上限とした。

【0048】Cuは鋼材の強度を向上させるために有効であるが、1.0%を越えるとHAZ韌性を低下させることから、1.0%を上限とした。

【0049】Niは鋼材の強度および韌性を向上させるために有効であるが、Ni量の増加は製造コストを上昇させるので、1.5%を上限とした。

【0050】Nbは焼き入れ性を向上させることにより母材の強度および韌性を向上させるために有効な元素であるが、HAZ部においては過剰な添加は韌性を著しく低下させるため0.03%を上限とした。

【0051】V、Cr、MoについてもNbと同様な効果を有することから、それぞれ0.1%、0.6%、0.6%を上限とした。

【0052】BはHAZ韌性に有害な粒界フェライト、フェライトサイドプレートの成長抑制と、BNの析出に

よるHAZの固溶Nの固定から0.0002%以上0.002%以下とした。

【0053】

【実施例】表1に示した化学成分で、50キロ鋼を試作した。1~10が本発明鋼、11~22が比較鋼である。試作鋼は転炉溶製し、RHにて真空脱ガス処理時に脱酸を行っている。Ti投入前に溶鋼の溶存酸素をSiで調整し、その後Ti、Alを順に添加し脱酸を行ない、連続铸造により280mm厚铸片に铸造した後、加熱圧延を経て、板厚45mmの钢板として製造した。得られた钢板を1パスのSEGARC溶接した。入熱は約200kJ/cm²である。

【0054】表2には、脱酸方法、酸化物の粒子径、粒子数を示す。表3には、钢板の圧延条件、母材特性、およびHAZの韌性を示す。HAZ韌性評価のためのシャルピー値は、フュージョンラインからHAZ1mmの部位で9本の試験を行ない、その平均値である。

【0055】表3から明らかなように、1~10の本発明鋼は比較鋼と比べて優れたHAZ韌性を有することが判る。すなわち、粒子径が0.01~1.0μmで、Ti-Al-Ca酸化物の粒子数が5×10³~1×10⁵個/mm²の範囲にあり、-20°CのHAZ韌性が極めて優れている。

【0056】一方、比較例の11~22は、いずれもシャルピー試験-20°Cで40J未満の低い韌性しか示さなかった。これらの原因は11、12、13はSiにより調整した溶存酸素量が本発明の所定の量に達していなかったため、14はSiにより調整した溶存酸素量が所定の量を超えたため、15はAl量が所定量を下回ったため、16はAl量が所定量を上回ったためである。また、17、18はTiとAlとの添加順序が本発明とは逆であったため、19、20はTiとAlとの添加間隔が本発明で規定した所定時間より長かったためである。21はCa量が所定量を上回ったため、22はCa量が所定量を下回ったためである。

【0057】

【表1】

鋼種	化 学 成 分 (wt%)																
	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	Ca	N	Cu	Ni	Mb	V	Cr	Mo	B	
本 免 明 細	1	0.10	0.30	1.39	0.006	0.003	0.010	0.009	0.0011	0.0037	—	—	—	—	—	—	—
	2	0.12	0.26	1.42	0.007	0.003	0.012	0.008	0.0008	0.0040	—	—	—	—	—	—	—
	3	0.09	0.26	1.45	0.008	0.003	0.011	0.010	0.0028	0.0041	—	—	0.007	—	—	—	—
	4	0.13	0.31	1.48	0.006	0.004	0.005	0.008	0.0020	0.0030	0.30	0.33	—	—	—	—	—
	5	0.14	0.18	1.44	0.009	0.005	0.012	0.016	0.0014	0.0050	0.18	1.01	—	—	—	—	—
	6	0.10	0.24	1.26	0.007	0.003	0.019	0.014	0.0006	0.0031	—	—	0.041	—	—	—	—
	7	0.12	0.39	0.95	0.007	0.002	0.020	0.015	0.0005	0.0038	—	—	—	0.30	—	—	—
	8	0.17	0.34	1.33	0.010	0.004	0.012	0.011	0.0023	0.0040	—	—	—	—	0.44	—	—
	9	0.13	0.18	0.75	0.006	0.005	0.015	0.014	0.0013	0.0033	—	—	—	—	—	—	—
	10	0.14	0.21	1.38	0.006	0.004	0.013	0.010	0.0015	0.0041	—	—	—	—	—	0.0011	—
比 較 例 細	11	0.11	0.27	1.35	0.006	0.005	0.009	0.009	0.0013	0.0035	0.31	0.30	—	—	—	—	—
	12	0.12	0.50	1.42	0.006	0.003	0.011	0.011	0.0007	0.0034	—	—	—	—	—	—	—
	13	0.10	0.28	1.38	0.007	0.003	0.010	0.010	0.0009	0.0040	—	—	—	—	—	—	—
	14	0.13	0.31	1.39	0.008	0.005	0.008	0.012	0.0022	0.0032	—	—	0.013	—	—	—	—
	15	0.15	0.26	1.45	0.006	0.003	0.004	0.011	0.0024	0.0035	0.32	0.33	—	—	—	—	—
	16	0.18	0.25	1.35	0.008	0.004	0.021	0.014	0.0015	0.0047	—	—	0.006	—	—	—	—
	17	0.17	0.23	1.27	0.007	0.003	0.011	0.009	0.0009	0.0037	—	—	0.006	0.028	—	0.37	—
	18	0.10	0.22	1.44	0.006	0.004	0.006	0.008	0.0028	0.0035	—	—	—	0.30	—	—	—
	19	0.09	0.24	1.49	0.005	0.003	0.010	0.011	0.0010	0.0031	—	—	—	—	—	—	—
	20	0.11	0.31	1.45	0.007	0.004	0.009	0.010	0.0012	0.0041	—	0.45	0.006	—	—	—	—
	21	0.09	0.21	1.43	0.008	0.005	0.012	0.015	0.0032	0.0038	—	—	—	—	—	—	—
	22	0.10	0.23	1.44	0.007	0.003	0.015	0.014	0.0004	0.0045	—	—	—	—	—	—	—

鋼 種	Ti 投 入 前 の Si 量 (%)	Si、Mn とさる 平衡溶 鋼酸素 量(ppm)	吹 酸 の 有 無	Ti投 入 前 の 溶 存 酸 素量(ppm)	Ti、Al、Ca の 投 入 順 序	Ti脱 酸 後 Al投 入ま での時 間 (min)	複合酸化物			粒子径0.01 ~1.0μm の粒子数	
							組成				
							Ti	Al	Ca		
本 発 明 鋼	1 0.087	46	無	46	Ti→Al→Ca	2.0	12	76	12	6.1×10^4	
	2 0.121	33	無	33	Ti→Al→Ca	1.5	5	84	11	2.9×10^4	
	3 0.116	34	無	34	Ti→Al→Ca	0.5	16	71	13	5.2×10^4	
	4 0.064	63	無	63	Ti→Al→Ca	2.0	6	85	9	1.1×10^4	
	5 0.052	77	無	77	Ti→Al→Ca	3.0	7	81	12	3.7×10^4	
	6 0.188	21	無	21	Ti→Al→Ca	2.5	9	80	11	1.9×10^4	
	7 0.131	31	無	31	Ti→Al→Ca	4.5	23	61	16	9.2×10^4	
	8 0.055	73	無	73	Ti→Al→Ca	5.0	91	7	2	4.9×10^4	
	9 0.165	24	無	24	Ti→Al→Ca	3.5	12	75	13	5.3×10^4	
	10 0.132	30	無	30	Ti→Al→Ca	4.0	5	85	10	3.0×10^4	
比 較 例 鋼	11 0.207	19	有	33	Ti→Al→Ca	2.0	6	91	3	2.7×10^4	
	12 0.285	14	有	39	Ti→Al→Ca	1.5	10	74	16	4.6×10^4	
	13 0.237	17	無	17	Ti→Al→Ca	3.5	9	84	7	3.2×10^4	
	14 0.048	83	無	83	Ti→Al→Ca	5.0	21	74	5	4.1×10^4	
	15 0.094	43	無	43	Ti→Al→Ca	4.0	7	82	11	4.6×10^4	
	16 0.132	32	有	32	Ti→Al→Ca	2.5	11	85	4	1.1×10^5	
	17 0.191	21	無	21	Al→Ti→Ca	—	9	76	15	1.6×10^4	
	18 0.169	24	無	24	Al→Ti→Ca	—	—	98	2	8.7×10^4	
	19 0.118	34	無	34	Ti→Al→Ca	6.5	9	80	11	4.8×10^4	
	20 0.070	57	無	57	Ti→Al→Ca	22.0	5	90	5	3.9×10^4	
	21 0.090	45	無	45	Ti→Al→Ca	3.5	5	81	14	1.9×10^4	
	22 0.085	47	無	47	Ti→Al→Ca	4.0	16	84	—	2.7×10^4	

【0059】

* * 【表3】

鋼 種	鋼板の製造			母材機械的性質			HAZ韌性(HI=200kJ/cm)		
	加熱 温度 (°C)	圧延開 始温度 (°C)	圧延終 了温度 (°C)	YP (kg/mm ²)	TS (kg/mm ²)	vTrs (°C)	vE-20 (J)		
本 発 明 鋼	1 1049	800	765	39.5	51.6	-85		57	
	2 1052	790	750	38.8	52.2	-92		76	
	3 1055	800	780	37.5	58.5	-90		68	
	4 1210	810	795	39.3	56.5	-86		71	
	5 1049	810	805	40.1	52.5	-95		70	
	6 1050	790	755	43.4	48.3	-95		68	
	7 1084	820	790	40.1	52.7	-85		54	
	8 1069	800	780	39.5	54.6	-80		62	
	9 1203	800	770	41.6	52.9	-97		55	
	10 1151	810	785	41.9	53.4	-100		50	
比 較 例 鋼	11 1062	800	735	42.5	50.7	-93		38	
	12 1105	790	755	41.3	53.0	-105		29	
	13 1102	820	800	40.7	52.0	-85		24	
	14 1085	800	790	41.6	51.1	-90		23	
	15 1076	780	765	40.8	51.3	-95		36	
	16 1045	780	760	38.9	49.1	-97		33	
	17 1056	800	750	41.3	56.5	-80		24	
	18 1195	790	725	40.8	52.1	-85		26	
	19 1211	820	790	40.6	51.0	-60		30	
	20 1056	830	785	41.2	53.2	-75		34	
	21 1052	800	765	43.1	56.8	-105		21	
	22 1055	810	770	44.5	57.1	-95		26	

【0060】

50 【発明の効果】本発明は、船舶、海洋構造物、中高層ビ

(10)

17

ルなどの破壊に対する厳しい韌性要求を満足する鋼板を供給するものであり、この種の産業分野にもたらす効果

特開平10-183295

18

は極めて大きく、さらに構造物の安全性の意味から社会に対する貢献も非常に大きい。